

Development of Cross-Correlation Velocity-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy and Its Application to Studies on Collisional Ionization

著者	岸本 直樹
号	41
学位授与番号	1607
URL	http://hdl.handle.net/10097/38541

氏名・(本籍)	きし もと なお き 岸 本 直 樹
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1607号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Development of Cross-Correlation Velocity-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy and Its Application to Studies on Collisional Ionization (時間相関速度分解ペニングイオン化電子分光法の開発と衝突イオン化反応の研究への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 大野 公 一 教授 三 上 直 彦, 教授 佐 藤 幸 紀

論 文 目 次

- Chapter 1. General Introduction
- Chapter 2. Cross-Correlation Velocity-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy
- Chapter 3. Two-Dimensional Penning Ionization Electron Spectrum of N₂ by Collision with He*(2³S) Metastable Atoms
- Chapter 4. Penning Ionization of Dichloroethylenes by Collision with He*(2³S) Metastable Atoms
- Chapter 5. Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Five-Membered Heterocyclic Compounds (Thiophene, Furan, and Pyrrole) with He*(2³S) Metastable Atoms
- Chapter 6. Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Nitriles (CH₃CH₂CN, CH₂=CHCN, and CH₂=CHCH₂CN) with He*(2³S) Metastable Atoms
- Chapter 7. Penning Ionization of Aliphatic Sulfur Compounds (CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃, and CH₃CH₂SH) by Collision with He*(2³S) Metastable Atoms
- Chapter 8. Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Azines (s-Triazine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, and Pyridine) with He*(2³S) Metastable Atoms
- Chapter 9. Concluding Remarks

論文内容要旨

第1章では、希ガスの準安定励起原子と分子の衝突に伴うペニングイオン化反応において励起原子-分子間の衝突エネルギーを選別しながら放出される電子をエネルギー分析する速度分解ペニングイオン化電子分光法によって励起原子-分子間相互作用の異方性に関する情報が得られることについて述べた。Hotopらが提案したペニングイオン化反応の電子交換型モデルによると反応確率は励起原子と分子の軌道間の重なりによって支配されるため、イオン化に関与する分子軌道の張り出している方向で主に反応すると考えられる。反応に有効な領域は衝突エネルギーに応じて変化し、その変化は励起原子-分子間相互作用を反映している。したがって、イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を測定することで反応確率と相互作用ポテンシャルエネルギーの相関に関する情報を得ることが出来る。速度分解ペニングイオン化電子分光法によって、放出される電子の運動エネルギーを分析してイオン終状態を選別しながら部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を測定することで、分子の特定部位近傍における励起原子-分子間相互作用に関する知見を得ることが出来る。

第2章では時間相関速度分解ペニングイオン化電子分光法の開発について述べた。従来は、ノズル放電型励起原子ビーム源で生成したビームを高速で回転する単一スリットチョッパーでパルス化してビームの速度分布を測定していたのに対して、予め定めたスリット配列を持つ擬似ランダムチョッパーを用いて励起原子ビームを変調し、測定した時間依存スペクトルをチョッパーのスリット配列で定まる行列を用いてアダマール変換することで励起原子ビームの速度分布を得る時間相関飛行時間法による部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性の測定を確立した。単一スリットチョッパーを用いた従来法では生成した励起原子の1%以下しか有効に利用できなかったのに対し、時間相関飛行時間法では擬似ランダムチョッパーによって理論上の限界である約50%にまで励起原子の利用効率を上げることが出来た。また、信号の多重検出によって測定精度を向上することが出来る多重原理を時系列に関して利用することによって励起原子ビームの速度分布の測定精度を従来法に比べて約6倍向上することが出来た。さらに、衝突エネルギーと電子エネルギーの2つの変数に関して連続的に計測する2次元ペニングイオン化電子分光法に時間相関飛行時間法を組み合わせることで、部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性と衝突エネルギー分解ペニングイオン化電子スペクトルを同時にかつ高効率で測定することを可能にした。

第3章では、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子を用いた2次元ペニングイオン化電子分光法を窒素分子に適用してピークシフト、バンド幅の広がりや相対的な部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を連続関数として観測し、分子軸に垂直な方向に電子分布を持つ軌道からのイオン化に対応するA状態で強い正の衝突エネルギー依存性を見出した。放出電子の運動エネルギーをピーク位置に固定して部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を測定した従来法に対して、2次元測定によってピークシフトやバンド幅の広がりの影響を受けない部分イオン化断面積の衝突エネルギー依存性を測定することが出来た。また、2次元スペクトルから反応の入口のみならず出口ポテンシャルとの相関に関する知見を得たので、理論的な解析と組み合わせることで、ペニングイオン化反応の異方的な入口側と出口側のポテンシャルエネルギー曲面を正確にもとめることが可能になると期待される。

第4章では、ジクロロエチレンの3つの異性体と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子の相互作用ポテンシャルの異方性について調べ、分子面外方向で引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力の影響を見出した。それに対して CCl 結合軸方向や CH 結合軸方向では斥力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいっていることが分かった。これらのことを、励起状態の計算の困難さを避けるために $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子と類似性の知られている Li 原子を用いた相互作用ポテンシャルエネルギーのモデル計算によって確かめた。また、塩素原子の3p成分を持つ分子軌道からのイオン化が $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子との反応性が大きく、特に分子面外方向に電子分布を持つ軌道

からのイオン化において顕著であった。イソジクロロエチレンのペニングイオン化電子スペクトルに、紫外光電子スペクトルに見られないエクストラバンドが観測され、 π 軌道からのイオン化に伴う π - π^* 遷移によるシェイクアップバンドであると結論した。

第5章では、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子による5員複素環式芳香族化合物（チオフェン、フランとピロール）のペニングイオン化部分断面積の衝突エネルギー依存性を測定し、 π 軌道からのイオン化において負の依存性を観測した。これらの5員複素環式芳香族化合物は、紫外光電子スペクトルで観測されるバンドの帰属に混乱が見られたが、部分イオン化断面積の負の衝突エネルギー依存性を拠り所にして π バンドを確定した。また、分子面外方向で引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいていることを見出し、相互作用ポテンシャルエネルギー計算からも確認した。それに対して、分子面内方向ではチオフェンの硫黄原子近傍で斥力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力が、フランの酸素原子近傍では引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいていることを見出した。さらに、チオフェンとピロールのペニングイオン化電子スペクトルで観測されたエクストラバンドを n 軌道からのイオン化に伴う π - π^* 遷移によるシェイクアップバンドであると結論した。

第6章では、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子を用いてニトリル類（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ と $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$ ）のペニングイオン化部分断面積の衝突エネルギー依存性を観測し、ニトリル基近傍のCN結合軸方向で引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいていることが分かった。さらに、分子-Li原子系に密度汎関数法を適用したモデル計算から、ニトリル基近傍での強い相互作用は分子から励起原子への電子移動によることが分かった。それに対して、共役系である $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ では分子面外方向で強い引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいており、この場合は励起原子から分子へ電子の逆供与が起こっていることを見出した。これは、 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ではニトリル基によって π^* 型の非占有分子軌道のエネルギー準位が下がったために、強い相互作用が可能になったためである、と結論した。次に、 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ にメチレン基を挿入した $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$ では分子面外方向での引力は弱まったため、共役系である $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ における分子面外方向での引力が特異的なものであることが分かった。

第7章では、脂肪族硫黄化合物（ CH_3SCH_3 、 CH_3SSCH_3 と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ ）と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子との相互作用においては、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ など酸素原子を含む化合物の場合には分子面内方向で引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいているのに対して、分子面外方向で引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいていることを見出した。また、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子と CH_3SSCH_3 の相互作用ポテンシャルエネルギーは CH_3SCH_3 の場合と似て分子面内方向よりも面外方向の方が引力が強いが、メチル基近傍での相互作用が斥力的なために2つの硫黄原子を含む二面角に関して非対称であることが分かった。3つの化合物のペニングイオン化電子スペクトルを、Ohnoらによる外部電子モデルを用いた理論スペクトルと比較して硫黄原子の3s成分を持つ軌道からのイオン化が特異的に強調されていることを見出した。この強調は、分子と励起原子間の励起移動とそれに続く分子内自動イオン化機構によると結論した。

第8章では $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子を用いた速度分解ペニングイオン化電子分光法をアジン類（s-トリアジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンとピリジン）に適用し、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力の異方性に関する知見を得た。まずs-トリアジンでは、分子面外方向で斥力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいており、それに対して窒素原子近傍では引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力がはたらいていることが分かった。この結果を用いて紫外光電子スペクトルの帰属を確定した。ピリダジンとピリミジンにおいても同様に分子面外方向で斥力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力を見出したが、ピラジンとピリジンでは引力的な $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子-分子間力の影響がみられた。また、ピラジンの紫外光電子スペクトルは帰属に混乱が見られたが、ペニングイオン化部分断面積の衝突エネルギー依存性を拠り所にして矛盾なく帰属することが出来た。5つの化合物に共通して分子面外で位相のそろっている分子軌道からのペニングイオン化断面積が大きいこと、紫外光電子スペクトルの帰属に有力な情報となることを見出した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、速度分解ペニングイオン化電子分光法に時間相関法をはじめて適用して、信号検出効率を著しく向上させるとともに、この方法を種々の分子に適用して、衝突イオン化反応過程における異方性の観測と解析を進め、以下に述べるように高い学術的価値を有する独創的な研究成果を与えた。

第1章では、本論文の研究背景と目的について記述し、衝突反応過程に関する情報を速度分解ペニングイオン化電子分光法で獲得する原理を示している。第2章では、励起原子ビームを擬似ランダムチョッパーで変調しアダマール変換で速度分布を得る方法を、衝突エネルギーと放出電子の運動エネルギーの関数として放出電子を検出する2次元ペニングイオン化電子分光法に適用して、時間相関速度分解ペニングイオン化電子分光法を開発し、測定効率を10倍以上高めることに成功した。第3章では、開発した方法を2原子分子に適用し衝突イオン化過程における異方的相互作用の効果を詳細に観測した。第4章では、ジクロロエチレンの3種の異性体の比較研究を行い、励起原子と分子の相互作用が、分子面外と面内で異なるのみならず面内でも方向によって異なることを示した。第5章では、3種の複素環式芳香族化合物を取り上げ、混乱していた光電子スペクトルの帰属を進展させた。第6章では、種々のニトリル類の比較研究から、共役効果の有無で励起原子と分子の相互作用が顕著に変化することを見出した。第7章では、チオエーテル及びジスルフィドと励起原子との相互作用を比較検討し有機硫黄化合物特有のイオン化機構を見出した。

第8章では、未解決であったアジン類の光電子スペクトルの帰属を行い、電子相関バンドに関する種々の理論計算の妥当性を評価し、光電子分光や量子化学計算からでは困難な有機分子の電子構造の解明に、速度分解ペニングイオン化電子分光が極めて有効な情報を提供することを明らかにした。

以上のように本論文は、時間相関法を速度分解ペニングイオン化電子分光法に適用して速度分解ペニングイオン化電子分光法の信号検出効率を著しく高めることに成功するとともに、種々の分子に適用して励起原子と分子の相互作用の異方性がイオン化過程にどのように反映されるかを観測・解析し、電子分光分野及び反応素過程の物理化学分野に重要な貢献をしたものとして高く評価される。また、論文提出者は、独自の立場から自立して研究を進めるに必要な高度な研究能力と学識を備えていると判定できる。よって、岸本直樹提出の本論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。